



Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques
USR 3224

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement (ED SIE 531)

Bourse de thèse en Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE)

Directeur de thèse : Stéphanie ROSSANO (rossano@univ-mlv.fr)

Contact : Jean-Didier MERTZ (jean-didier.mertz@culture.gouv.fr)

Etude des mécanismes de transfert des composés ferro-manganésifères dans la formation des patines superficielles des grès

Contexte général

Les patines superficielles qui se développent sur les grès en œuvre du patrimoine monumental sont traditionnellement riches en oxydes et hydroxydes de fer et parfois en manganèse. L'incendie dévastateur survenu le 2 janvier 2003 au château de Lunéville est un événement exceptionnel qui permet d'appréhender l'évolution du comportement des matériaux et leur recherche permanente d'équilibre avec le milieu environnant. Les grès constitutifs de l'édifice, ont ainsi été soumis à une élévation de température à l'origine de sollicitations thermiques d'une amplitude jamais égalée, puis à un apport d'eau considérable lors de l'extinction de l'incendie par les pompiers. Cette double contrainte thermique puis hydrique s'est matérialisée par des modifications esthétiques irréversibles. Sur la surface exposée de certaines pierres de taille, une patine noire couvrante et insoluble est apparue en quelques semaines et continue à se développer, 11 ans après la catastrophe. L'originalité du site du château de Lunéville réside dans ce caractère unique de formation « accélérée » d'une patine riche en oxydes de manganèse et fer. Sur les autres édifices construits en grès similaire, cette patine se distingue par sa cinétique de mise en place qui nécessite en général et dans les conditions naturelles d'exposition, plusieurs décades voire plusieurs siècles.

Objectifs

Les études et recherches publiées sur les patines naturelles des grès en milieu tempéré sont peu nombreuses et concernent surtout leur nature chimique et les modifications pétrophysiques qu'elles induisent sur les propriétés superficielles initiales des matériaux comme l'hydrophobie. L'objet de la recherche consiste à caractériser l'influence respective des paramètres extrinsèques (température, teneur en eau,...) et intrinsèques (perméabilité,...) des grès sur la cinétique de formation de ces patines. Les matériaux d'étude proviendront des grès en œuvre sur le château de Lunéville et la cathédrale de Strasbourg.

Contenu de la recherche

Le premier volet de cette thèse essentiellement expérimentale, traite de la caractérisation chimique et minéralogique des produits formant la patine. A Strasbourg, les composés sont principalement des oxydes et hydroxydes de fer et dans une moindre mesure de manganèse. A Lunéville, le ratio entre ces éléments est inversé. A ce jour, peu d'informations ont été obtenues sur la nature exacte de ces phases et leur caractérisation de l'échelle atomique à celle de l'agrégat est un élément essentiel pour comprendre la mise en place des patines dans les conditions naturelles d'exposition. Pour ce faire, des moyens analytiques seront mis en œuvre en particulier les microscopies électroniques à balayage (MEB, MEB-FEG) ou environnementale (MEBE), les spectrométries élémentaires (ICP-OES, LIBS, FX) ainsi que la spectrométrie d'absorption X sous rayonnement synchrotron (XANES et EXAFS). Ces dernières méthodes comptent parmi les techniques les plus pertinentes pour étudier le degré d'oxydation ainsi que la cristallinité du manganèse et des éléments associés (fer). Elles seront complétées par d'autres approches donnant accès à la caractérisation de la composition (IRFT, Raman) et de la microstructure (μ XRD).

Le second volet de la recherche est de type physico-chimique et a pour objectif de mettre en exergue les facteurs et paramètres déterminants à l'origine de la libération des ions, de leur forme et de leur état d'oxydation. Il convient de retracer toutes les étapes du cheminement depuis la dégradation des phases primaires riches en Mn et Fe, leur transfert en solution dans le réseau poreux et enfin leur mode de concentration en sub-surface. La localisation et de la distribution des phases oxydées seront étudiées à partir d'images tridimensionnelles acquises par microtomographie X à haute résolution. L'analyse de ces images permettra d'acquérir des données essentielles sur l'influence de la topologie et de la connectivité des réseaux dans le transfert des solutions riches en fer et/ou manganèse. Ces investigations seront également abordées à l'aide des outils usuels de pétrophysique (porosimétrie mercure, perméamétrie, adsorption de vapeur d'eau et surface spécifique BET) et par le biais de l'étude des propriétés capillaires et des relations porosité-perméabilité qui conditionnent la mise en place de la patine. Les grès d'étude étant des faciès triasiques quartzo-feldspathiques à *coating* d'oxydes et d'argiles, l'influence des minéraux argileux sur leur capacité à fixer, conserver ou échanger les ions manganèse sera étudiée.

Les mécanismes de formation des patines dépendent de la nature de l'élément majoritaire qui entre dans leur constitution et donc de sa mobilité. Il s'agira de vérifier la véracité des hypothèses traditionnellement admises comme la libération des ions fer suite à l'altération des minéraux en milieu acide pour des conditions d'humidification-séchage cycliquement répétées et dans le cas du manganèse, son oxydation rapide en milieu alcalin en présence d'une activité bactérienne, le changement de la nature des oxydes de manganèse étant très sensible à l'évolution du pH du milieu. Pour ce faire, une simulation expérimentale en laboratoire sera menée afin de reproduire les désordres, c'est-à-dire la production d'une patine macroscopiquement visible. Un banc de percolation sera conçu puis construit au cours de cette recherche. Les sollicitations thermique et hydrique (contraste de température, état de saturation en eau, débit) ainsi que les conditions de pH seront les principales variables du banc de percolation. L'état d'évolution des phases oxydées (nature, morphologie, répartition, solubilité) sera suivi par les moyens de caractérisation déjà utilisés (XANES, EXAFS) et/ou à l'aide de profils en ICP-OES, voire en microsonde électronique (EMPA) en fonction de l'intensité des contraintes thermohydriques appliquées. Le rôle spécifique joué par les facteurs externes (conditions de l'environnement) et internes (caractéristiques et propriétés des matériaux) doit permettre d'alimenter un modèle cinétique de formation des patines.

La dernière partie de la thèse s'intéressera au transfert des connaissances acquises au cas concret de l'altération esthétique de la surface des grès du château de Lunéville, par comparaison avec celle des grès de la cathédrale de Strasbourg. Les recherches s'attacheront à déterminer d'une part, l'état d'évolution actuel du processus de formation des patines et d'autre part, les risques encourus par l'analyse des modifications des propriétés pétrophysiques des grès (perméabilité, mouillabilité, rugosimétrie) liées à leur présence. La mise en évidence des mécanismes de formation des patines d'oxydes permettra de mieux documenter les possibilités de traitement et d'évaluer les risques en termes de réversibilité, d'innocuité et de conservation de la pierre.

Résultats attendus

Le travail de recherche proposé doit contribuer non seulement à préciser les mécanismes impliqués dans la formation des patines d'oxydes métalliques mais aussi d'ouvrir des perspectives de traitement curatif lorsque ces patines se développent de manière excessive et nuisent à l'esthétisme des matériaux et des édifices. Il s'agit d'une recherche expérimentale présentant un fort lien avec les milieux professionnels en charge de la conservation des grès en œuvre naturellement ou accidentellement patinés.

Consortium d'encadrement

La thèse sera dirigée par Stéphanie Rossano, Professeure des Universités, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE EA 4508) 5, bd Descartes 77454 Marne la Vallée Cedex et encadrée par Jean-Didier Mertz, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Recherche des monuments Historiques, LRMH USR 3224, 77420 Champs sur Marne ainsi que Bruno Lanson, Directeur de Recherche au CNRS, Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), 38041 Grenoble et Olivier Rozenbaum, Maître de Conférences à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), 1A rue de la Férellerie, 45071 Orléans Cedex 2.

Compétences requises

Profil : Master recherche en Physique, physico-chimie des matériaux ou diplôme d'ingénieur. Cours de double compétence ou intérêt spécifique pour la modélisation et le patrimoine. Le candidat doit avoir fait un volume conséquent de pratique analytique en laboratoire et maîtriser les outils analytiques et informatiques courants.

Le laboratoire d'accueil du doctorant est le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. Le financement (bourse CIFRE) est acquis sous réserve de l'accord de convention de l'ANRT.

Les dossiers de candidature (CV, lettre de motivation) sont à envoyer par mail au plus tard le 16 mai 2014 à jean-didier.mertz@culture.gouv.fr (01.60.37.49.29) pour audition à partir du 19 mai 2014.